

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81103576.5

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 69/96**
C 07 C 68/00

(22) Anmeldetag: 11.05.81

(30) Priorität: 07.06.80 DE 3021554

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.81 Patentblatt 81/50

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Harder, Wolfgang, Dr.
Bergwaldstrasse 16
D-6940 Weinheim(DE)

(72) Erfinder: Merger, Franz, Dr.
Max-Slevogt-Strasse 25
D-6710 Frankenthal(DE)

(72) Erfinder: Towae, Friedrich, Dr.
Parkstrasse 22
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Carbonaten.

(57) Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Carbamidsäureestern mit Alkoholen bei einer Temperatur oberhalb 140°C wobei man während der Umsetzung den gebildeten Ammoniak abtrennt.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Carbonate sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln und Kunststoffen.

EP 0 041 622 A1



Verfahren zur Herstellung von Carbonaten

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Carbonaten durch Umsetzung von Carbamidsäureestern mit Alkoholen bei einer Temperatur oberhalb 140°C wobei man während der Umsetzung den gebildeten Ammoniak abtrennt.

Für die Herstellung von Dialkylcarbonaten werden zur Zeit hauptsächlich folgende Verfahren verwendet: a) Phosgenierung von Alkoholen (Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Band VIII, S. 105 und 106), b) Alkoholyse von Alkylencarbonaten (DE-AS 26 15 665), c) oxidative Carbonylierung von Alkoholen (DE-AS 27 43 690, DE-OS 24 37 133 und DE-OS 23 34 736).

Allen diesen Verfahren haften schwerwiegende Nachteile an. So erfordert die Herstellung nach Verfahren a) eine komplizierte und aufwendige Technik wegen der hohen Toxizität des verwendeten Phosgen. Verfahren b) ist betrieblich und wirtschaftlich ungünstig, da die Produktion des Dialkylcarbonates stets eine Koproduktion stöchiometrischer Mengen an Glykol liefert. Verfahren c) benötigt eine aufwendige Kohlenmonoxidtechnologie unter Druck. Zusätzlich bereitet das Problem der Rückführbarkeit und Korrosivität der als Katalysatoren eingesetzten Cu-Salze technisch erhebliche Schwierigkeiten.

In der US-PS 2 834 799 ist beschrieben, Dialkylcarbonate aus Carbamidsäureestern und Alkohol unter Zusatz mindestens stöchiometrischer Mengen Bortrifluorid herzustellen. Sowohl die Verwendung stöchiometrischer Mengen Bortrifluorid als auch die Beseitigung des bei der Reaktion zwangsweise anfallenden $\text{NH}_3\text{-BF}_3$ -Addukts sind bei diesem Verfahren nachteilig und verhindern eine einfache

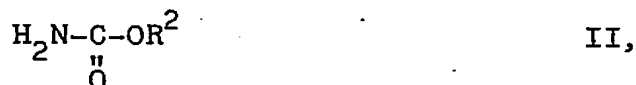
WB/BL

größtechnische Herstellung. Die Bildung von Dialkylcarbonaten aus Harnstoff über Carbamidsäureester mit Alkoholen ohne Zusatz stöchiometrischer Mengen Säure wie BF_3 erschien bislang unmöglich (Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Band VIII, Seiten 105 bis 106).

Es wurde nun gefunden, daß man Carbonate der Formel I,



worin die Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest bedeuten, durch Umsetzung von Carbamidsäureestern mit Alkoholen vorteilhaft erhält, wenn man Carbamidsäureester der Formel II,



worin R^2 die vorgenannte Bedeutung besitzt, mit Alkoholen der Formel III,

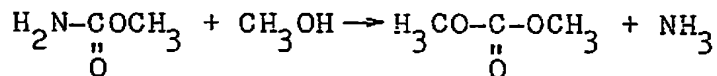


worin R^1 die vorgenannte Bedeutung besitzt, bei einer Temperatur oberhalb 140°C umsetzt, wobei man während der Umsetzung den gebildeten Ammoniak abtrennt.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die Umsetzung vorteilhaft in Gegenwart von tert. Aminen oder Amidinen als Katalysatoren durchführt.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die Umsetzung vorteilhaft in Gegenwart von Verbindungen der Metalle unter den Elementen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb, VIIIb des Periodischen Systems durchführt.

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von Carbamidsäuremethylester und Methylalkohol durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



Im Vergleich zu den bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege eine große Zahl von Carbamiden in guter Ausbeute und Reinheit. Umständliche Abtrennungs-, Entgiftungs- und Aufarbeitungsoperationen, ein Betrieb mit toxischen Stoffen wie Phosgen und Kohlenmonoxid sowie Korrosionsprobleme werden vermieden.

Alle diese vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend. Auch hätte man wirksame Katalyse für die Carbonatbildung gerade nicht durch tertiäre Amine bzw. Metallverbindungen anstelle der stöchiometrischen Umsetzung mit der starken Lewissäure BF_3 erwartet.

Die Ausgangsstoffe II werden mit den Ausgangsstoffen III in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß oder Unterschluß umgesetzt, vorteilhaft in einer Menge von 0,9 bis 50 Mol, insbesondere von 2 bis 10 Mol Ausgangsstoff III je Mol Ausgangsstoff II. Bevorzugte Ausgangsstoffe II und III und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche,

in deren Formeln die Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Aralkylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen Alkenylrest mit 2 bis 12, zweckmäßig 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und bevorzugt einer Doppelbindung, einen Cycloalkylrest mit 5 bis 8 Kohlenstoffatomen oder insbesondere einen Alkylrest mit 1 bis 18, vorteilhaft 1 bis 12, zweckmäßig 1 bis 8 Kohlenstoffatomen bezeichnen. Die vorgenannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen oder Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

Es kommen als Ausgangsstoffe II beispielsweise in Frage: die Ester der Carbonsäure mit Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, sek.-Butanol, iso-Butanol, n-Butanol, n-Pentanol, tert.-Amylalkohol, Pentanol-(2), Pentanol-3, Isoamylalkohol, n-Hexanol, Hexanol-2, n-Heptanol, Heptanol-2, 2- und 3-Methylhexanol, 2- und 3-Ethylhexanol, n-Octanol, Octanol-2, n-Nonanol, n-Dekanol, Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, Laurylalkohol, Allylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmono-ethoxyethyl-ether, Cyclohexanol, Cyclopentanol. Besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol und Hexanol.

Als Ausgangsstoffe III kommen in Betracht: Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, sek.-Butanol, iso-Butanol, n-Butanol, n-Pentanol, tert.-Amylalkohol, Pentanol-(2) Pentanol-3, Isoamylalkohol, n-Hexanol, Hexanol-2, n-Heptanol, Heptanol-2, 2- und 3-Methylhexanol, 2- und 3-Ethylhexanol, n-Oktanol, Oktanol-2, n-Nonanol, n-Dekanol, Benzylalkohol, 2-Phenylethanol, Laurylalkohol, Allylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykol-mono-butyl-ether, Ethylenglykol-

-mono-ethoxi-ethylether, Cyclohexanol, Cyclopentanol.

Besonders bevorzugt sind Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol und Hexanol.

- 5 Die Umsetzung wird bei einer Temperatur oberhalb 140°C, im allgemeinen zwischen 140 und 260°C, vorzugsweise von oberhalb 140 bis 230°C, insbesondere von 160 bis 220°C, drucklos oder unter Druck, vorzugsweise von 0,1 bis 60 bar, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchge-
10 führt. Man wählt den Druck zweckmäßig so, daß der Alkohol und/oder gegebenenfalls das Lösungsmittel bei der Reaktionstemperatur unter Rücklauf sieden. Zweckmäßig dient das Reaktionsgemisch gleichzeitig als Lösungsmedium bzw. Suspensionsmedium. In solchen Fällen ist es mitunter
15 vorteilhaft, einen Überschuß an Ausgangsstoff III schon am Anfang zuzugeben. Gegebenenfalls können unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel verwendet werden. Vorteilhaft sind Lösungsmittel, in dem der Ammoniak nur gering löslich ist. Als Lösungsmittel kommen z.B. in
20 Frage: aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Isopropylbenzol, Methyl-naphthalin, Mesitylen, Chlorbenzol, o- und m-Dichlorbenzol, o-, m-, p-Chlortoluol, 1,2,4-Trichlorbenzol; Äther, z.B. Äthylpropyläther, Methyl-tert.-butyläther, n-Butyläthyl-
25 äther, Di-n-butyläther, Diisobutyläther, Diisoamyläther, Diisopropyläther, Anisol, Phenetol, Cyclohexylmethyläther, Diäthyläther, Äthylenglykolmonomethyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, β,β' -Dichlordiäthyläther; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, Nonan,
30 Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Petroläther, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan, Pentan, 2-Methylbutan, Cyclopentan, n-Hexan, Isooctan,
35 n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Hexadecen, n-Octadecan,

5 Ciclosiloxane, z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan, Tetradecamethylcycloheptasiloxan, Hexadecamethylcyclooctasiloxan, Tetrachlorkohlenstoff, Kohlendisulfid; und entsprechende Gemische. Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 50 bis 2000 %, vorteilhaft 100 bis 200 Gew.-%, bezogen auf Ausgangsstoff III.

10 Man verwendet in einer bevorzugten Ausgangsform als Katalysator ein tertiäres Amin oder ein Amidin, vorteilhaft in einer Menge von 0,0001 bis 1, vorzugsweise von 0,005 bis 0,5, insbesondere 0,01 bis 0,1 Äquivalenten Amino- bzw. Amidgruppe im Molekül, bezogen auf 1 Mol Ausgangsstoff II. Auch Gemische der genannten Katalysatoren kommen für die Reaktion in Betracht. Das Amin kann
15 in Gestalt von Monoaminen, Diaminen und Polyaminen verwendet werden. Geeignete Katalysatoren sind Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-sek.-butylamin, Tribenzylamin, Tricyclohexylamin, Trihexylamin, Dimethylhexylamin, Methyl-
20 diisopropylamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethyltetramethylendiamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Tetramethylneopentylidiamin, Dimethylethylamin, Dimethyl-laurylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethyltoluidin, Pyridin, α -, β -, γ -Picolin, Chinolin, Isochinolin, Chinazolin, Chinoxalin, p-Dimethylaminopyridin, p-Diethylaminopyridin, p-Pyrrolidinopyridin, N-Methylimidazol, N-Methylpyrrolidin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, 1,3-Diazabicyclo-[5,4,0]-undecen, 1,5-Diazabicyclo-
30 -[4,3,0]-nonen. Ebenfalls kommen auch tert. Aminogruppen enthaltende Polymere, z.B. 4-Polyvinylpyridin und Polyvinylimidazol-(N) in Frage. Besonders vorteilhaft sind Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethyltetramethylendiamin, Tetramethylpentamethylendiamin, Tetra-
35

methylohexamethylendiamin, Tetramethylneopentylldiamin, p-Dimethylaminopyridin, p-Pyrrolidinopyridin, 1,4, Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, 1,5-Diazabicyclo-[4,3,0]-nonen, 1,3-Diazabicyclo-[5,4,0]-undecen.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden Verbindungen von den metallischen Elementen der vorgenannten Gruppen als Katalysatoren verwendet. Die Anordnung des Periodischen Systems entspricht D'Ans-Lax, Taschenbuch für

- 10 Chemiker und Physiker (Springer, Berlin, 1967). Band 1, Seite 53 entsprechend Weast, Handbook of Chemistry and Physics (the Chemical Rubber Co., Cleveland, 50. ed., Seite B 3). Solche Verbindungen sind beispielsweise: Halogenide, wie Chloride und Bromide, Sulfate, Phosphate, 15 Nitrate, Borate, Alkoholate, Phenolate, Sulfonate, Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carboxylate, Chelate, Carbonate und Thio- oder Dithiocarbamate. Beispielsweise können Verbindungen folgender Metalle in Frage kommen: Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Aluminium, Gallium, 20 Zinn, Blei, Wismuth, Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Quecksilber, Cer, Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Mangan, Eisen, Cobalt und Nickel. Vorzugsweise verwendet man Verbindungen von Lithium, Calcium, Aluminium, Zinn, Wismuth, Antimon, Kupfer, Zink, Titan, Vanadium, Chrom, 25 Molybdän, Mangan, Eisen und Cobalt. Die Katalysatoren können auch in Form ihrer Hydrate oder Ammoniakate zum Einsatz kommen. Die Katalysatoren werden zweckmäßigerweise in Mengen von 0,0001 bis 1, vorzugsweise 0,005 bis 0,5, insbesondere 0,01 bis 0,1 Äquivalenten Metallkationen, 30 bezogen auf 1 Mol Carbamidsäureester, verwendet. Die Metallverbindungen können auch, gebunden an einen Ionenaustauscher, in heterogener Phase eingesetzt werden.

- Als Katalysatoren kommen beispielsweise folgende Verbindungen in Betracht: Lithiummethanolat, Lithiumethanolat, Li-

thiumpropanolat, Lithiumbutanolat, Natriummethanolat, Kalium-tert.-Butanolat, Magnesiummethanolat, Calciummethanolat, Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-chlorid, Zinn-(IV)-chlorid, Bleiacetat, Bleiphosphat, Antimon-(III)-chlorid, Antimon-(V)-chlorid, Aluminium-isobutylat, Aluminiumtrichlorid, Wismuth-(III)-chlorid, Kupfer-(II)-acetat, Kupfer-(II)-sulfat, Kupfer-(II)-nitrat, Kupfermolybdat, Silberacetat, Zinkoxid, Zinkchlorid, Zinkacetat, Zinkacetylacetat, Zinkoctoat, Zinkoxalat, Zinkhexyloat, Zinkbenzoat, Zinkundecylenoat, Cer-(IV)-oxid, Uranylacetat, Titantetrabutanolat, Titantetrachlorid, Titantetraphenolat, Titannaphthenat, Vanadium-(III)-chlorid, Vanadiumacetylacetat, Chrom-(III)-chlorid, Molybdän-(VI)-oxid, Molybdänacetylacetonat, Wolfram-(VI)-oxid, Mangan-(II)-chlorid, Mangan-(II)-acetat, Mangan-(III)-acetat, Eisen-(II)-acetat, Eisen-(III)-acetat, Eisenphosphat, Eisenoxalat, Eisen-(III)-chlorid, Eisen-(III)-bromid, Cobaltacetat, Cobaltchlorid, Cobaltsulfat, Cobaltnaphthenat, Nickelchlorid, Nickelacetat und Nickelnaphthenat sowie entsprechende Gemische.

Die Umsetzung kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch der Ausgangsstoffe II, III und gegebenenfalls des Katalysators und/oder des Lösungsmittels wird während 1 bis 100 Stunden bei der Reaktionstemperatur gehalten. Gleichzeitig wird das gebildete Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Aus dem Gemisch wird dann der Endstoff in üblicher Weise, z.B. durch fraktionierte Destillation, abgetrennt.

Die Abtrennung wird vorteilhaft so durchgeführt, daß man während der Umsetzung das Reaktionsgemisch mit unter den Umsetzungsbedingungen inerten Gasen und/oder Dämpfen von Lösungsmitteln strippt. Die Gase und Dämpfe extrahieren den gebildeten Ammoniak aus dem Reaktionsgemisch und

dienen somit als Schleppmittel (Strippmittel) der Reinigung des Reaktionsgemischs. Die geschilderte Verfahrensweise wird hier, entsprechend einer Definition in "Introduction to Chemical Engineering" von W.L.Badger und J.T.Banchero (McGraw-Hill Book Comp.Inc. 1955), Seite 437 (letzter Absatz), als Strippen bezeichnet. Die inertesten Gase und Dämpfe werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 10 Mol.-% pro Minute, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Mol.-% pro Minute, bezogen auf 1 Mol Ammoniak im Reaktionsgemisch, verwendet. Geeignete Lösungsmittel sind solche, deren Siedepunkt unter 200°C, vorzugsweise zwischen 30 und 140°C liegt. Als inerte Gase sind beispielsweise geeignet: Edelgase wie Argon und Helium, Äthan, Methan, Propan und vorzugsweise Stickstoff und Kohlendioxid.

Man kann auch einen Teil des für die Reaktion verwendeten Alkohols III und/oder Lösungsmittel als Strippmittel verwenden und einen entsprechenden Anteil zusammen mit Ammoniak abtrennen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird in einem ersten Schritt zunächst der Carbamidsäureester II aus Harnstoff und Alkoholen der Formel IV,



worin R^2 die vorgenannte allgemeine und bevorzugte Bedeutung besitzt, vorteilhaft in einem Molverhältnis von 2 bis 50 Mol Alkohol IV je Mol Harnstoff, während 1 bis 50 Stunden bei einer Temperatur von 120 bis 230°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich in Abwesenheit oder Anwesenheit von zweckmäßig einem der vorgenannten Lösungsmitteln, hergestellt. Dann wird mit dem Reaktionsgemisch ohne Abtrennung des gebildeten Aus-

gangsstoffs II in einem zweiten Schritt die erfindungsge-
mäße Umsetzung durchgeführt.

Die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Carbo-
nate sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von
Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln und Kunststoffen. Be-
züglich der Verwendung wird auf vorgenannte Veröffentli-
chungen verwiesen.

Die in den folgenden Beispielen aufgeführten Teile bedeu-
ten Gewichtsteile. Sie verhalten sich zu den Volumenteilen
wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

145 Teile Carbamidsäure-n-hexylester werden mit 204 Teilen
Hexanol 20 Stunden auf 180°C erhitzt. Der während der Re-
aktion gebildete Ammoniak wird unter Verwendung von 1,5 Vo-
lumenteil Stickstoff je Volumenteil Reaktionsgemisch und
Stunde als Schleppmittel kontinuierlich abdestilliert. Man
erhält (gaschromatographisch geprüft) 27,4 Teile Di-n-
hexylcarbonat vom Siedepunkt 121-23°C/4 mbar (96,9 % der
Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-n-hexyl-
ester). Der Umsatz beträgt 12,2 %.

25

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1, gibt jedoch zusätzlich zum
Reaktionsgemisch 5 Teile p-Dimethylaminopyridin. Die gas-
chromatographische Analyse zeigt, daß in derselben Zeit
44,8 % Carbamidsäure-n-hexylester umgesetzt sind, wobei
101 Teile Di-n-hexylcarbonat (98,0 % der Theorie, bezogen
auf umgesetzten Carbamidsäure-n-hexylester) entstanden
sind, die durch anschließende fraktionierende Destillation
bei 121-23°C/4 bar abgetrennt werden.

Beispiel 3

6 Teile Harnstoff werden mit 39 Teilen n-Octanol 5 Stunden auf 130°C erhitzt, wobei aus dem Harnstoff 17,3 Teile Carbamidsäure-n-octylester entstehen. Nun werden weitere 39 Teile n-Octanol und 0,5 Teile Tetramethylhexamethylen-diamin zu dem Reaktionsgemisch gegeben und 45 Stunden lang auf 195°C erhitzt. Der entstehende Ammoniak wird unter Verwendung von 2 Volumenteilen Stickstoff je Vol.-Teil Reaktionsgemisch und Stunde kontinuierlich aus der Reaktionslösung abdestilliert. Nach beendeter Reaktion analysiert man die Reaktionsmischung gaschromatographisch sowie durch Dünnschichtchromatographie. Das Reaktionsgemisch enthält 8,8 Teile Carbamidsäure-n-octylester und 13,7 Teile Di-n-octylcarbonat, was einem Umsatz an Carbamidsäure-n-octylester von 49 % und einer Ausbeute von Dioctylcarbonat von 97,8 %, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-n-octylester, entspricht.

Beispiel 4

In einer Rührapparatur mit Destillationsaufsatz werden 131 Teile Carbamidsäure-n-pentylester mit 176 Teilen n-Pentanol und 5 Teilen p-Dimethylaminopyridin 19 Stunden lang auf 150°C erhitzt, wobei über ein Druckregelventil im Reaktionsgefäß ein Druck von 2 bis 2,5 bar eingestellt wird. Der während der Reaktion gebildete Ammoniak wird unter Verwendung von 5 Volumenteilen Stickstoff je Vol.-Teil Reaktionsgemisch und Stunde kontinuierlich abdestilliert. Die gaschromatographische Analyse des abgekühlten Reaktionsgemischs zeigt, daß sich 36 % des Carbamidsäure-n-pentylesters umsetzen, wobei 66,2 Teile Di-n-pentylcarbonat (91,0 % der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäurepentylester) vom Kp 220-221°C (1 bar) entsteht.

Beispiele 5 bis 9

Man verfährt wie in Beispiel 4, setzt jedoch als Katalysatoren andere Amine bzw. Amidine ein. Die Ergebnisse der einzelnen Umsetzungen sind in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

10

15

Beispiel	Katalysator	Umsatz (%)	Ausbeute in % der Theorie
5	Diazabicyclo-[2,2,2]-octan	25	92,7
6	Tetramethylhexamethyldiamin	5,5	99,3
7	N-Methylimidazol	7,6	97,9
8	Diazabicyclo-[4,3,0]-nonen	50,1	92,1
9	Diabicyclo-[5,4,0]-undecen	60,2	94,8

20

Beispiel 10

25

30

Man verfährt wie in Beispiel 4, ersetzt jedoch n-Pentanol und Carbamidsäure-n-pentylester durch Isoamylalkohol und Carbamidsäure-isoamylester und setzt als Katalysator Diazabicyclo-[4,3,0]-nonen zu. Nach beendeter Reaktion ergibt die gaschromatographische Analyse, daß sich 66,9 % des Carbamidsäureisoamylesters umsetzten, wobei 120,3 Teile Diisoamylcarbonat vom Siedepunkt 106-108°C/18 mbar (89 % der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-isoamylester) entstehen.

35

Beispiel 11

14,5 Teile Carbamidsäure-n-hexylester werden mit 51 Teilen Hexanol 58 Stunden lang zum Sieden ($200^{\circ}\text{C}/4-5$ bar) erhitzt. Der während der Reaktion gebildete Ammoniak wird unter Verwendung von 5 Volumenteilen Stickstoff je Volumenteil Reaktionsgemisch und Stunde als Schleppmittel kontinuierlich abdestilliert. Nach beendeter Reaktion zeigt die gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung, daß sich 18 % des Carbamidsäure-n-hexylesters umsetzen, wobei 4 Teile Di-n-hexylcarbonat vom Sdp. $122-124^{\circ}\text{C}/4$ mbar (96,6% der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-n-hexylester) entstehen.

Beispiel 12

Man verfährt wie in Beispiel 11, gibt jedoch zusätzlich zur Reaktionsmischung 0,5 Teile Zink-II-acetat. Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß sich in derselben Zeit 94 % des Carbamidsäure-n-hexylesters umsetzt, wobei 20,3 Teile Di-n-hexylcarbonat (93,9 % der Theorie, bezogen auf umgesetzten Carbamidsäure-n-hexylester) vom Kp $122-124^{\circ}\text{C}$ entstehen.

Beispiel 13

In einem Rührkessel mit aufgesetzter Destillationsvorrichtung werden 18 Teile Harnstoff mit 45 Teilen Isobutanol während 8 Stunden auf 135°C erhitzt, wobei über ein Druckhalteventil ein Druck von 2 bis 2,5 bar eingestellt wird. Hiernach gibt man weitere 115 Teile Isobutanol und 1 Teil Zink-II-acetat zu, erhöht die Reaktionstemperatur auf 170°C und kocht weitere 32 Stunden unter Rückfluß, wobei ein Druck von 4 bis 5 bar eingestellt wird; der bei der Reaktion gebildete Ammoniak wird unter Verwendung von

3 Vol.-Teilen Stickstoff je Liter Reaktionsgemisch und
Stunde als Schleppegas kontinuierlich aus der Reaktions-
lösung entfernt. Nach beendeter Reaktion läßt man abkühlen
und destilliert alle flüchtigen Bestandteile bei einem
5 Druck von 40 mbar ab. Das erhaltene Destillat wird an-
schließend fraktionierend destilliert, wobei 106 Teile
Isobutanol und 48,7 Teile Di-isobutylcarbonat vom Siede-
punkt 83°C/18 mbar (93,3 % d.Th., bezogen auf eingesetzten
Harnstoff) erhalten werden. Der Umsatz an Harnstoff ist
10 praktisch quantitativ. Im Destillationsrückstand befinden
sich noch 1,1 Teile an rückführbarem Carbamidsäureisobu-
tylester, so daß die Ausbeute an Di-isobutylcarbonat, be-
zogen auf Carbamidsäureisobutylester, 96,3 % beträgt.

15 Beispiel 14

In einem Rührreaktor erhitzt man 117 Teile Carbamidsäure-
butylester mit 222 Teilen Butanol und 0,5 Teilen Cobalt-
acetat, wobei man über ein Druckregelventil im Reaktions-
20 gefäß einen Druck von 9-10 bar einstellt, so daß der Sie-
depunkt der Reaktionsmischung bei 200°C liegt. Den bei der
Reaktion gebildeten Ammoniak destilliert man mit 3 Volumen-
teilen Stickstoff je Liter Reaktionsgemisch und Stunde
kontinuierlich aus der Reaktionslösung ab. Nach 7 Stunden
25 kühlt man ab und analysiert das Reaktionsgemisch gaschro-
matographisch. 39,9 % des eingesetzten Carbamidsäurebutyl-
esters sind umgesetzt; man erhält 68,3 Teile Dibutylcar-
bonat vom Siedepunkt 97-98°C/17 mbar (98,4 % der Theorie,
bezogen auf umgesetzten Carbamidsäurebutylester).

30

Beispiele 15 bis 19

Man verfährt wie in Beispiel 14, setzt jedoch den Reak-
tionslösungen andere als Katalysatoren wirkende Verbindun-

35

gen zu. Die Ergebnisse der einzelnen Umsetzungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiele 20 bis 25

5 Man verfährt wie in Beispiel 14, setzt jedoch anstelle von Butanol und Carbamidsäurebutylester andere Alkohole und Carbamidsäureester ein. Als Katalysatoren werden 0,5 Teile Manganacetat verwendet. Die Ergebnisse der einzelnen Um-

10 setzungen sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

15

20

25

30

35

Tabelle 2

Bei- spiel	Temp. (°C)	Druck (bar)	Katalysator	Zeit (Stun- den)	Molverhältnis Ausgangs-: Ausgangs- stoff II stoff III	Um- satz (%)	Aus- beute (%)
15	210	10	Aluminiumtrichlorid	7	1 : 3	34,5	92,4
16	210	10	"	7	1 : 4	21,6	93,5
17	240	14	Tantalpentachlorid	10	1 : 6	92,1	73,3
18	210	10	Zinkacetat	9	1 : 8	48,4	96,1
19	260	22	"	7	1 : 6	76,1	87,0

Tabelle 3

Bei- spiel	Temp. (°C)	Druck (bar)	Ausgangsstoff II, III R ¹ und R ² =	Zeit (Stun- den)	Molverhältnis Ausgangs-: Ausgangs- stoff II stoff III	Um- satz (%)	Aus- beute (%)
20	260	52	C ₂ H ₅	7	1 : 6	59,7	79,3
21	200	22	"	7	1 : 6	11,6	87,6
22	160	9	"	7	1 : 6	4,2	75,2
23	180	19	CH ₃	7	1 : 6	4,8	61,5
24	200	29	"	7	1 : 6	15,4	57,0
25	160	12	"	14	1 : 6	2,5	93,6

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonaten der Formel I,



worin die Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Rest bedeuten, durch Umsetzung von Carbamidsäureestern mit Alkoholen, dadurch gekennzeichnet, daß man Carbamidsäureester der Formel II



worin R^2 die vorgenannte Bedeutung besitzt, mit Alkoholen der Formel III



worin R^1 die vorgenannte Bedeutung besitzt, bei einer Temperatur oberhalb 140°C umgesetzt, wobei man während der Umsetzung den gebildeten Ammoniak abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von tertiären Aminen oder Amidinen als Katalysatoren durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß man die Umsetzung in Gegenwart von Verbindungen
der Metalle unter den Elementen der Gruppen Ia, Ib,
IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb,
5 VIIIb, des Periodischen Systems durchführt.

10

15

20

25

30

35



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0041622

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 3576

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
PE	<p>EP - A - 0 013 958 (BAYER)</p> <p>* Seite 1, Zeilen 1-7; Seite 3, Zeile 4 bis Seite 4, Zeile 5; Seite 4, Zeilen 10-24; Seite 6, Zeilen 5-10; Seite 6, Zeilen 17-23 *</p> <p>-----</p>	1-3	C 07 C 69/96 C 07 C 68/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 69/96 C 07 C 68/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
<p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	25.08.1981	KINZINGER	

EPA form 1503.1 06.78